

FLAMMENPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSKAPAZITÄT VON ERDBÖDEN MITTELS EINER WEITEREN BARIUM-BANDE

Von M. DZUBAY

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Szeged

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Die Bestimmung des Bariums nach dem Lundegårdhschen Verfahren wurde von dem Verfasser für eine bisher nicht verwendete Molekül-Bande ausgearbeitet. Aus Bodenextrakten wurde das Barium in Gegenwart von großen Mengen Kalzium vermittelst der bei 7700 Å auftretenden Barium-Bande bestimmt.

Die Messungen wurden mittels eines Zeißschen Flammenphotometers mit Verwendung des Interferenzfilters »K 77« durchgeführt.

In unserem Institute wurde zur Bestimmung des Bariums ein Verfahren ausgearbeitet, das auch in Gegenwart von großen Mengen Kalzium zur Bestimmung geeignet ist.

Nach den Literaturangaben verwendeten die bisherigen Verfahren hauptsächlich die bei 4554, 4900 und 5535,5 Å erscheinenden Linien des Bariums [7, 9]. Später bestimmte KICK das Barium bei 4870, 4930, 5150 und 8730 Å Wellenlänge [4, 5]. Demnächst benützten PUNGOR und HEGEDÜS die bei 7500 und 8700 Å erscheinenden Molekülbanden [10]. Die Bestimmungsmethoden des Bariums bei den genannten Wellenlängen wurden für das Beckman-Photometer ausgearbeitet.

Nach unseren Erfahrungen übt das Barium bei flammenphotometrischen Messungen mit Benützung des Interferenzfilters "K 77", also in dem Bereiche um 7700 Å, eine störende Wirkung aus. Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken, daß auch die Bestimmung des Bariums bei dieser Wellenlänge durchzuführen sei.

Wie wir darüber bereits in einer vorhergehenden Arbeit berichteten, waren unsere Versuche von Erfolg begleitet [3]. Zur Erregung benützten wir eine Azetylenflamme und fanden die obenerwähnte Bande zur Bestimmung des Bariums geeignet.

Die Untersuchungen wurden mit p. a. Bariumchlorid durchgeführt. Aus der Stammlösung wurden parallele Messungsserien gravimetrisch bzw. flammenphotometrisch ausgeführt; der Bariumgehalt lag bei den einzelnen Messungen zwischen den Grenzwerten 10^{-3} und 10^{-2} Mol/l.

Die Kalibrierungskurve erwies sich in diesem Falle als eine Gerade, die mit der Abszissenachse einen Winkel von etwa 60° einschließt (Fig. 1, Kurve a).

Da bei der Herstellung der Bodenextrakte das adsorptiv gebundene Barium aus 2,5 prozentigem $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 2,5 prozentigen $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen abgetauscht wurde, sind auch in Gegenwart der letztgenannten Elemente Bariumbestimmungen durchgeführt worden.

Nach unseren Untersuchungen wird die Emission durch die erwähnten Elemente gesteigert, da sie in demselben Bereiche ebenfalls Spektrallinien besitzen [1]. Diese störende Wirkung wurde dadurch beseitigt, daß wir zu

den Standardlösungen soviel Kalzium bzw. Magnesium zusetzten, wie in den zu untersuchenden Bodenextrakten vorhanden war.

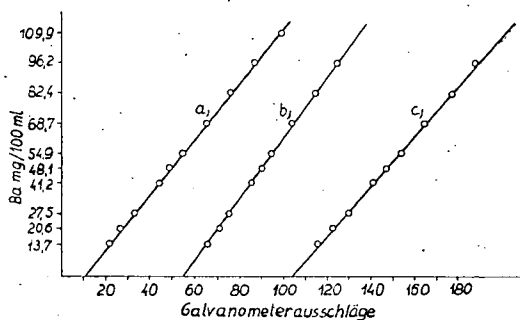


Fig. 1

den Standardlösungen soviel Kalzium bzw. Magnesium zusetzten, wie in den zu untersuchenden Bodenextrakten vorhanden war. Die Kalibrierungskurven waren auch in diesem Falle geraden, fast parallel zu der für Barium erhaltenen Kurve, nur infolge der gesteigerten Emission nach rechts verschoben. Kurve b der Fig. 1 stellt die in Gegenwart von Kalzium erhaltenen Messungsdaten dar, die Kalibrierungskurve c zeigt die mit Magnesium gewonnenen Werte.

Die Richtigkeit unserer flammenphotometrischen Messungen wurde bei Kalzium auch mittels Gewichtsanalyse kontrolliert [3].

Der kennzeichnendste Bestandteil der Böden ist der sogenannte Adsorptionskomplex. Vom Standpunkte der sich im Boden abspielenden Vorgänge ist nicht so sehr die Zusammensetzung des Komplexes, als seine adsorptiven Eigenschaften von Wichtigkeit.

Der Adsorptionskomplex ist von polysortiver Beschaffenheit, d. h. es können gleichzeitig mehrerlei Kationen gebunden, und diese gegen andere Ionen ausgetauscht werden.

Die Gesamtmenge der gegen Kationen austauschbaren adsorbierten Ionen wird die Adsorptionskapazität des Bodens genannt. Dies ist ein für die einzelnen Böden unter gleichen Verhältnissen charakteristischer Wert von konstanter Größe. Es ist üblich, seine Dimension in mg-Äquivalenten auf 100 g Boden bezogen anzugeben.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität der Böden wird bei bodenkundlichen Untersuchungen in der Regel Barium benützt. Die Menge des abgetauschten Bariums wurde nach der bisherigen Praxis gewichtsanalytisch [6] oder massanalytisch [2] bestimmt.

Neuerdings wurde die Menge des ausgetauschten Bariums in Gegenwart von Kalzium oder Magnesium auf Grund des Verfahrens von MEHLICH [8] von SCHROEDER mit einem Beckman-Flammenphotometer im Roten bei 8730 Å bzw. im Grünen bei 5150 Å untersucht [11].

Auch die von uns ausgearbeitete Methode gründet sich im wesentlichen

auf das Verfahren von MEHLICH [8], das in den Grundzügen im folgenden beschrieben wird:

Die adsorptiv gebundenen Kationen des zu untersuchenden Bodens (Ca, Mg, Na, H, usw.) werden in Schachtschabel-Rohren gegen 0,2 n BaCl₂ abgetauscht, dann aus dem Barium-Boden das überschüssige BaCl₂ durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernt. Dan ist die Menge der im Boden zurückbleibenden gebundenen Bariumionen mit der Adsorptionskapazität des untersuchten Bodens gleichwertig. Wenn im weiteren das Barium durch Kalzium ersetzt und die Menge des abgetauschten Bariums im abtropfenden Filtrat quantitativ bestimmt wird, ergibt sich die Adsorptionskapazität des betreffenden Bodens.

Tabelle I

Vergleich der Meßresultate der mg-Äquivalentwerte des Bariums pro 2 g Boden des untersuchten Bodenprofils

Tiefe der Bodenprobe in cm	Werte der gewichts-analytischen Messung	Werte der flammenphotometrischen Messung	$\Delta\%$
0—20	0,5999	0,6120	+ 2,0
20—40	0,6773	0,7000	+ 3,4
40—60	0,6844	0,6875	+ 0,4
60—80	0,5960	0,6010	+ 0,8
80—100	0,4997	0,5030	+ 0,7
100—120	0,5131	0,5195	+ 1,2
120—140	0,4957	0,4960	+ 0,1
140—160	0,5131	0,5060	— 1,4
160—180	0,3860	0,3785	— 1,9
180—200	0,3299	0,3140	— 4,8
200—220	0,3134	0,3110	— 0,8
220—240	0,3220	0,3200	— 0,6
240—260	0,2391	0,2390	— 0,1
260—280	0,2108	0,2135	+ 1,3
280—300	0,2699	0,2630	— 2,6
300—320	0,2849	0,2700	— 5,3
320—340	0,2904	0,2790	— 4,0
340—360	0,2722	0,2610	— 4,2
360—380	0,2787	0,2810	+ 0,9
380—400	0,2265	0,2180	— 3,8
400—420	0,2597	0,2450	— 5,7
420—440	0,1831	0,1775	— 3,1
440—460	0,1152	0,1150	— 0,2

Das erhaltene Filtrat kann unmittelbar flammenphotometriert werden. Wir führten die Bestimmung mit einem Kalium-Interferenzfilter "K 77" aus. Die Gegenwart von Kalium kann dabei nicht stören, da sämtliche adsorptiv gebundene Ionen vorhergehend durch Barium ersetzt wurden.

Unsere Methode ist in Tabelle I an den Messungsdaten eines gegebenen Bodenprofils dargestellt. Auf Grund dieser Daten beträgt die mittlere Abweichung des Durchschnittwertes der flammenphotometrischen Messungen von demjenigen der gewichtsanalytischen 0,59 %, die mittlere Abweichung der einzelnen Messungen 2,83 %. Diese Resultate sind als gute zu bezeichnen, da sie innerhalb der für Serienmessungen zugelassenen 3 prozentigen Fehlergrenze des Apparates liegen.

Literatur

- [1] D'Ans, J., E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1949).
- [2] Ballenegger, R.: Talajvizsgálati módszerkönyv (Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1953).
- [3] Dzubay, M.: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 483 (1958).
- [4] Kick, H.: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **60**, 163 (1953).
- [5] Kick, H.: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **75**, 67 (1956).
- [6] Knickmann, E.: Methodenbuch Bd. I. Die Untersuchung von Böden (Neumann Verlag, Berlin, 1955).
- [7] Lundegårdh, H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (Gustav Fischer, Jena, 1929).
- [8] Mehlich, A.: Soil Science (Baltimore). **66**, 443 (1948).
- [9] Mitchell, R. L.: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Commonwealth bureau of soil science (Harpending, 1948).
- [10] Pungor, E., A. Hegedűs: Magyar Kémiai Folyóirat. **61**, 309 (1956).
- [11] Schroeder D.: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **73**, 86 (1956).